

## Équilibre d'un « Grain Janus » à une interface eau/huile

Elie RAPHAËL

**Résumé** — Un « Grain Janus », bille dont l'un des hémisphères est hydrophile et l'autre hydrophobe, est placé à une interface eau/huile. Nous analysons les différentes forces qui s'exercent sur le grain en supposant le raccord de la ligne triple sur la frontière entre les deux hémisphères.

## Equilibrium of a janus bead at a water/oil interface

**Abstract** — A "Janus Bead", that is a spherical particle with one hemisphere hydrophilic and the other hydrophobic, is placed at the water/oil interface. We analyse the different forces which act on the grain, assuming that the triple line is pinned on the boundary between the two hemispheres.

INTRODUCTION. — Sur une suggestion de P.-G. de Gennes, C. Casagrande [1] a récemment préparé des billes de verre (diamètre : 50  $\mu\text{m}$  environ) aux propriétés de surface originales : l'un de leurs hémisphères est hydrophile, l'autre hydrophobe. Ces objets, baptisés « *Grains Janus* », constituent à notre connaissance, la première réalisation d'*amphiphiles solides*. Ils pourraient jouer dans le futur un rôle important dans la stabilisation des émulsions. Dans un premier temps nous analysons les conditions de piégeage d'une ligne de contact liquide/fluide/solide à la frontière entre deux substrats solides différents (Partie II). Une condition d'équilibre, analogue à la condition de Gibbs [2] pour le piégeage sur une arête solide, est obtenue. Nous analysons ensuite la configuration d'équilibre d'un grain *janus* placé à une interface eau/huile (Partie III).

II. PIÉGEAGE A LA FRONTIÈRE ENTRE DEUX SUBSTRATS SOLIDES. — Considérons un liquide (phase L), entouré de sa propre vapeur ou d'un autre fluide (phase F), en contact avec un substrat solide (phase S). En régime de mouillage partiel, il forme alors une goutte dont l'angle de contact  $\theta$  est donné par la relation d'Young [3]

$$(1) \quad \cos \theta = \frac{\gamma(S; F) - \gamma(S; L)}{\gamma(L; F)}$$

où  $\gamma(I; J)$  représente la tension interfaciale entre la phase I et la phase J. Cette équation exprime l'équilibre (dans le plan de la paroi) de la ligne triple sous l'action des différentes tensions superficielles. Que se passe-t-il lorsque cette ligne rencontre la frontière entre deux substrats solides différents  $S_a$  et  $S_b$ ? L'angle de contact n'est alors plus défini de manière univoque et l'équation (1) doit être remplacée par la condition d'équilibre

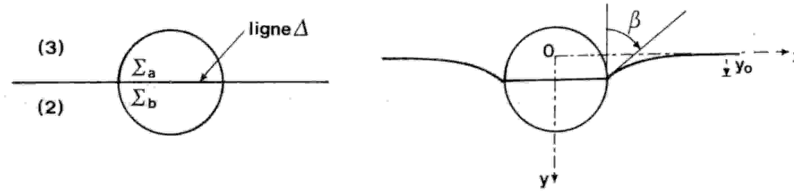
$$(2) \quad \cos \theta_a \leq \cos \theta \leq \cos \theta_b$$

où  $\theta_i$  ( $i = a, b$ ) est l'angle de contact (défini par l'équation d'Young) correspondant au substrat  $S_i$ . L'angle de contact  $\theta$  peut donc prendre une valeur *arbitraire* à l'intérieur du secteur angulaire défini par  $\theta_a$  et  $\theta_b$ . La condition (2) peut s'interpréter en considérant que les propriétés interfaciales de la paroi varient en fait *continûment* lorsque l'on passe d'un substrat à l'autre.

III. ÉQUILIBRE DU GRAIN. — Considérons maintenant un grain *janus* en présence d'une interface fluide 2/fluide 3. Soient  $\Sigma_a$  et  $\Sigma_b$  les 2 hémisphères du grain et  $\Delta$  la ligne qui les

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

0249-6305/88/03070009 \$ 2.00 © Académie des Sciences



Grain *Janus* à une interface fluide :

(a) en l'absence de gravité, (b) en présence de gravité.

*Janus bead at a fluid interface:*

(a) in the absence of gravity, (b) in the presence of gravity.

sépare. Nous nous intéressons à des situations où les inégalités suivantes sont vérifiées :

$$(3a) \quad \gamma(\Sigma_a; 3) < \gamma(\Sigma_a; 2)$$

$$(3b) \quad \gamma(\Sigma_b; 2) < \gamma(\Sigma_b; 3).$$

Nous allons voir que dans ce cas le grain adopte un comportement spécifique par rapport à un grain conventionnel (i. e. non *Janus*). La situation en absence de gravité est illustrée sur la figure a : l'interface est plane et se raccorde sur le grain au niveau de  $\Delta$  avec un angle de contact égal à  $\pi/2$ , chaque hémisphère étant situé dans le fluide pour lequel il a le plus d'affinité. Notons que d'après les inégalités (3) :  $\theta_b < \pi/2$  et  $\theta_a > \pi/2$  ( $\theta_i$  étant l'angle de contact correspondant à  $\Sigma_i$ ). La valeur  $\pi/2$  prise par l'angle de contact se trouve donc bien à l'intérieur du secteur angulaire autorisé par la condition (2).

Considérons maintenant ce qui se passe en présence de gravité. La densité  $\rho_1$  du solide est supposée supérieure à celles des deux fluides ( $\rho_1 > \rho_2 > \rho_3$ ) : les forces capillaires jouent alors un rôle essentiel dans le maintien du grain à l'interface. La situation est représentée sur la figure b : l'interface fluide est déformée de façon à pouvoir supporter le grain dont le centre est enfoncé d'une distance  $y_0$ . Nous supposons que la ligne triple reste ancrée sur la ligne  $\Delta$  pour toute valeur de l'angle de contact  $\pi - \beta$  comprise entre  $\theta_a$  et  $\theta_b$  (voir partie II). La force totale  $F$  qui, dans ces conditions, s'exerce sur le grain résulte <sup>(1)</sup> : de son poids, des forces de pression hydrostatiques et des forces capillaires. En introduisant les paramètres sans dimension  $C$  et  $D$  définis par

$$(4) \quad C = (\rho_2 - \rho_3) \frac{g R^2}{\gamma} = \kappa^2 R^2$$

et

$$(5) \quad D = \frac{\rho_1 - \rho_3}{\rho_2 - \rho_3}$$

(où  $\gamma$  est la tension interfaciale entre les deux fluides) la force  $F$  peut s'écrire sous la forme

$$(6a) \quad \frac{1}{\gamma R} F = \frac{2}{3} \pi (2D - 1) C - \pi \frac{y_0}{R} C - 2\pi \cos \beta$$

A l'équilibre, la force  $F$  étant nulle, on obtient une relation entre  $y_0$  et  $\beta$  :

$$(6b) \quad \frac{2}{3} \pi (2D - 1) C - \pi \frac{y_0}{R} C - 2\pi \cos \beta = 0.$$

D'autre part, le profil  $y=f(x)$  de l'interface fluide doit vérifier l'équation différentielle du deuxième ordre (équation de Laplace)

$$(7a) \quad \frac{d^2 f/dx^2}{[1+(df/dx)^2]^{3/2}} + \frac{df/dx}{x[1+(df/dx)^2]^{1/2}} = \kappa^2 \{f(x) - f(x=\infty)\}$$

ainsi que les trois conditions aux limites (7b), (7c), (7d) suivantes :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0; \quad f(x=R) = y_0; \quad \frac{df}{dx}(x=R) = -\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right).$$

La résolution du système (7) permet d'obtenir le profil de l'interface fluide ainsi qu'une seconde relation entre  $\beta$  et  $y_0$ . L'angle de contact  $\pi - \beta$  et l'enfoncement  $y_0$  du grain peuvent donc ainsi être déterminés. Dans le cas général on ne connaît pas de solutions analytiques au système (7) : il faut avoir recours à des méthodes numériques. Cependant, dans le cas particulier où le paramètre  $C$  est petit devant 1, cas qui correspond aux expériences citées dans la référence [1], l'équation (7a) peut être linéarisée. On trouve alors pour le profil de l'interface fluide, l'enfoncement du grain et l'angle  $\beta$  les expressions suivantes :

$$(8) \quad f(x) = y_0 K_0\left(C^{1/2} \frac{x}{R}\right) / K_1(C^{1/2}) \quad (C \ll 1)$$

$$(9) \quad y_0 = R \left(\frac{2D-1}{3}\right) C^{1/2} K_0(C^{1/2}) / K_1(C^{1/2}) \quad (C \ll 1)$$

$$(10) \quad \beta = \frac{\pi}{2} - \left(\frac{2D-1}{3}\right) C \quad (C \ll 1)$$

où  $K_0$  et  $K_1$  sont les fonctions de Bessel modifiées de deuxième espèce d'ordre 0 et 1 respectivement définies comme dans [6].

IV. DISCUSSIONS. — 1. Notre analyse peut s'étendre au cas où une force extérieure constante  $F_{\text{ext}}$  est appliquée sur le grain : le membre de gauche de l'équation (6b) comporte alors un terme supplémentaire ( $F_{\text{ext}}/\gamma R$ ). Il existe une force critique au-delà de laquelle la ligne triple cesse d'être ancrée sur la frontière entre les deux hémisphères. Notons que cela n'entraîne pas forcément la chute de la bille dans le milieu (2) : le grain peut rester piégé à l'interface, la ligne triple se situant sur l'hémisphère  $\Sigma_a$ . Cette dernière situation peut en fait se produire même en l'absence de force extérieure lorsque les paramètres  $C$  et  $D$  sont tels que la valeur obtenue pour l'angle de contact  $\pi - \beta$  à l'équilibre (partie III) est supérieure à  $\theta_a$ .

2. D'autre part nous pouvons aussi envisager d'autres « géométries Janus ». En particulier, dans le cas d'un « cylindre Janus » de longueur  $L$ , le profil de l'interface fluide, l'enfoncement du cylindre et l'angle  $\beta$  sont donnés respectivement par :

$$(12) \quad f(x) = y_0 \exp\left[-C^{1/2}\left(\frac{x}{R} - 1\right)\right] \quad (C \ll 1)$$

$$(13) \quad y_0 = R \frac{\pi}{4} (2D-1) C^{1/2} \quad (C \ll 1)$$

$$(14) \quad \beta = \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4} (2D-1) C \quad (C \ll 1).$$

3. D'un point de vue plus pratique, considérons un système constitué d'eau, d'huile et de grains Janus (2). Ces derniers n'étant pas browniens (taille supérieure au micron), il

est nécessaire d'agiter le système afin de les amener au contact de l'interface eau/huile. Pour une agitation inférieure à une valeur critique on s'attend à ce que les grains restent tous piégés à l'interface : la surface  $\Sigma$  de l'émulsion est alors proportionnelle au nombre de grains. L'échelle de taille caractéristique de l'émulsion est donnée par  $\Omega/\Sigma$  où  $\Omega$  est le volume total de liquide. Soulignons enfin que par rapport aux émulsions classiques stabilisées par des surfactants conventionnels, les émulsions stabilisées par des grains solides devraient permettre des échanges rapides de soluté entre les deux milieux.

(<sup>1</sup>) L'analyse des forces qui s'exercent sur un grain conventionnel à une interface entre deux fluides a été faite en détail par les auteurs des références [4] et [5].

(<sup>2</sup>) La capacité de fines particules solides à stabiliser les émulsions a été observée en premier par Pickering [7]. D'après Becher [8] la stabilité est d'autant meilleure que la particule a tendance à se partager de façon égale entre les deux liquides : les grains *janus* pourraient donc jouer un rôle important comme agents émulsifiants.

Nous remercions P.-G. de Gennes, C. Casagrande, P. Fabre et M. Veyssié pour de nombreuses discussions.

Note reçue et acceptée le 11 avril 1988.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. CASAGRANDE et M. VEYSSIÉ, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 306, série II, 1988, p. 1423-1426.
- [2] J. W. GIBBS, *Scientific Papers*, 1, 1906, p. 326; Dover Reprint, Dover, New York, 1961.
- [3] P. G. DE GENNES, *Rev. Mod. Phys.*, 57, 1985, p. 827-862.
- [4] H. M. PRINCEN, *Surface and Colloid Science*, E. MATIJEVIC éd., 2, 1969, p. 30-40, Interscience, New York.
- [5] A. V. RAPACCHIETTA et A. W. NEUMANN, *J. of Colloid and Interface Science*, 59, 1977, p. 555-567.
- [6] M. ABRAMOWITZ et I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions*, National Bureau of Standards.
- [7] S. U. PICKERING, *J. Chem. Soc. (London)*, 91, 1907, p. 2002.
- [8] P. BECHER, *Emulsions: Theory and Practice*, 1977, p. 141-147, R. E. Krieger Publishing Company.

*Laboratoire de Physique de la Matière condensée,  
Collège de France, U.A. n° 792, 75231 Paris Cedex 05.*